

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116680-1

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl.

C08G 77/08

(21)Application number : 10-223789

(71)Applicant : UBE NITTO KASEI CO LTD

(22)Date of filing : 07.08.1998

(72)Inventor : ADACHI TATSUHIKO
TAKAGI HIDEKAZU
OKAMOTO NAOKI

(30)Priority

Priority number : 09213271 Priority date : 07.08.1997 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF POLYORGANOSILOXANE PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable to efficiently obtain the subject particles having a simply dispersed particle distribution, excellent in dispersibility and useful as a spacer for liquid crystal display devices or the like by further adding ammonia or an amine to a reaction system, when a reaction proceeds, and subsequently aging the reaction product.

SOLUTION: This method for producing polyorganosiloxane particles comprises reacting (A) a compound of the formula: $R_1nSi(OR_2)_{4-n}$ [R_1 is a non-hydrolyzable group, a [(meth)acryloyloxy or epoxy-containing] 1-20C alkyl, a 2-20C alkenyl, a 6-20C aryl, a 7-20C aralkyl; R_2 is a 1-6C alkyl; (n) is 1-3] with (B) an aqueous solution containing (B1) ammonia or (B2) an amine or with (C) a mixed solvent solution comprising water and an organic solvent, adding the component B1 or B2 to the reaction system, aging the mixture, and if necessary, calcining the obtained particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula (I)

$R_1nSi(OR_2)_{4-n} \dots (I)$

the inside of a formula, and R1 — an un-hydrolyzing nature machine — it is — the alkyl group of carbon numbers 1-20 — The alkyl group of the carbon numbers 1-20 which have a (meth)acryloyloxy radical or an epoxy group, The alkenyl radical of carbon numbers 2-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl radical of carbon numbers 7-20,

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach particle size distribution suitable as the spacer for liquid crystal displays, a standard particle, etc. manufactures a mono dispersion polyorganosiloxane particle with high precision and efficiently, in more detail about amelioration of the manufacture approach of a polyorganosiloxane particle.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although it is known conventionally that a mono dispersion silica particle (it may only be hereafter called a mono dispersion silica particle) has useful particle size distribution as various fillers, a ceramic raw material, etc., recently the application as a spacer of a liquid crystal display especially attracts attention, and it is beginning to be used.

[0003] The particle of a glass fiber chip or synthetic resin has been conventionally used for the spacer of a liquid crystal display. However, although the glass fiber chip is excellent in the diameter precision of a fiber, dispersion is large to the die length, and a thing long to remainder has a possibility of it being viewed and falling image quality, and has a possibility of damaging the orientation film fabricated on the substrate, a protective coat, a color filter, or an electric element since the edge is sharp. Moreover, since particle-size precision is inferior, the particle of synthetic resin cannot fill the engine performance demanded as a spacer for liquid crystal displays.

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] This invention relates to the approach particle size distribution suitable as the spacer for liquid crystal displays, a standard particle, etc. manufactures a mono dispersion polyorganosiloxane particle with high precision and efficiently, in more detail about amelioration of the manufacture approach of a polyorganosiloxane particle.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] Although it is known conventionally that a mono dispersion silica particle (it may only be hereafter called a mono dispersion silica particle) has useful particle size distribution as various fillers, a ceramic raw material, etc., recently the application as a spacer of a liquid crystal display especially attracts attention, and it is beginning to be used.

[0003] The particle of a glass fiber chip or synthetic resin has been conventionally used for the spacer of a liquid crystal display. However, although the glass fiber chip is excellent in the diameter precision of a fiber, dispersion is large to the die length, and a thing long to remainder has a possibility of it being viewed and falling image quality, and has a possibility of damaging the orientation film fabricated on the substrate, a protective coat, a color filter, or an electric element since the edge is sharp. Moreover, since particle-size precision is inferior, the particle of synthetic resin cannot fill the engine performance demanded as a spacer for liquid crystal displays. Therefore, when a more advanced gap precision is required, particle-size precision is good and a thing without a possibility of damaging electric elements, such as orientation film formed on the substrate in the globular form, and a protective coat, a color filter or ITO electric conduction film, is required.

[0004] As what fills these demands, the silica particle obtained hydrolysis and by carrying out a polycondensation in the silicon alkoxide is proposed. This silica particle has high (1) purity, and (2) particle-size precision with little effect on the liquid crystal by the leached moiety is good. (3) which can make the CV value (coefficient of variation) acquired the bottom by formula valve flow coefficient(%) = [the standard deviation (micrometer) of the diameter of a particle] / [mean-particle-diameter (micrometer)] x100 10% or less, since it can be made an almost perfect true ball It has an advantage, like there is no possibility of damaging electric elements, such as orientation film formed on the substrate, and a protective coat, a color filter or ITO electric conduction film, etc.

[0005] Since the silica particle obtained according to hydrolysis and the polycondensation of a silicon alkoxide has the above advantages, many manufacture approaches are proposed until now. For example, the approach of making it react, holding a two-layer condition is proposed, without mixing the water solution containing methyl trialkoxysilane, the partial hydrolysis condensate and ammonia, or an amine, or the partially aromatic solvent solution of water and an organic solvent on parenchyma as the manufacture approach of spherical poly methyl silsesquioxane (JP,4-70335,B). This approach has the advantage that the mono dispersion spherical particle of micron size can be easily obtained at one step of reactions.

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] According to this invention, since the particle after desiccation does not contain parenchyma top flocc, the polyorganosiloxane particle which whose particle size distribution is mono dispersion, and is excellent in dispersibility can be obtained efficiently, without needing mechanical grinding and crack processing.

[0051] According to this invention, a CV value is 3.0% or less, and mean particle diameter can manufacture a polyorganosiloxane particle 5.0 micrometers or more easily.

[0052] The polyorganosiloxane particle obtained by this invention is suitably used as for example, the spacer for liquid crystal displays, a standard particle, etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the problem in such a conventional technique, and aims at offering the approach that the polyorganosiloxane particle which whose particle size distribution is mono dispersion, and is excellent in dispersibility can be obtained efficiently, without needing mechanical grinding and crack processing of the particle after desiccation.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[Means for Solving the Problem] The place first examined in the detail about the cause of generating of the floc in the conventional two-layer system reacting method in order that this invention persons might attain said purpose. The polyorganosiloxane particle which grows in lower layer ammonia or the water solution of an amine In the process which heats the liquid which would not be in solid state still sufficient in a growth step, but it finished that it is because it is distributing in a water solution in the condition near a drop, i.e., growth of a particle, and the particle distributed, and ripes Since a condensation reaction advanced in a desiccation process since the hydrolysis reaction and polycondensation reaction of a particle front face and the interior are inadequate, and a chemical bond arose into the contact part of particles, it noted becoming easy to form floc.

[0010] this invention persons set for the reaction of a two-layer system, as a result of repeating research further wholeheartedly. By adding ammonia and an amine further to the system of reaction, and riping to it, after the upper layer disappears

* NOTICES *

JPO and NCIP! are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

[0033] After put 3200ml of ion exchange water into the glass separable flask of the 5l. capacity set to the thermostat of 130 degrees C of examples, having agitated by 20rpm with the impeller, having added 0.615ml of aqueous ammonia 25% of the weight, agitating there and considering as a homogeneity solution, methyl trimetoxysilane 280g was slowly added to the upper layer so that an interface might not be confused. Methyl trimetoxysilane shifted to lower layer aqueous ammonia from the interface, the particle grew in the lower layer, the solution nebula-ized, and the upper methyl trimetoxysilane disappeared 2 hours after. Immediately, 15ml of aqueous ammonia is added 25% of the weight, and further, the temperature of a thermostat was raised to 50 degrees C, and was ripened for 10 hours.

[0034] After reaction termination, after a stop and a centrifugal separator separated a particle and a solvent for churning, the supernatant was thrown away, the methanol was added further and the particle was distributed again. The particle separation by the centrifugal separator and the particle washing actuation by methanol addition were repeated 3 times again. Finally the methanol was removed, desiccation processing was carried out at 120 degrees C in oven for 1 hour, and the poly methyl silsesquioxane particle was obtained. the place which the particle after this desiccation is the powder of the white which was extremely excellent in the fluidity with water repellence, and observed this with the scanning electron microscope (SEM) — the mean particle diameter of 5.4 micrometers, and 1.23% of CV values — very — particle size — having gathered .

[0035] After having put 800ml of ion exchange water into the glass separable flask of the 1l. capacity set to the thermostat of 230 degrees C of examples, having agitated by 20rpm with the impeller, adding and agitating 0.30ml of aqueous ammonia of one-mol [/.] concentration there and considering as a homogeneity solution, vinyltrimetoxysilane 70g was slowly added to the upper layer so that an interface might not be confused. Vinyltrimetoxysilane shifted to lower layer aqueous ammonia from the interface, the particle grew in the lower layer, the solution nebula-ized, and the upper vinyltrimetoxysilane disappeared 2 hours after.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 1 6 6 8 0

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1999) 4 月 2 7 日

(51) Int. Cl. ⁶

C08G 77/08

識別記号

庁内整理番号

F I

C08G 77/08

技術表示箇所

審査請求 未請求 ~ 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平 1 0 - 2 2 3 7 8 9

(22) 出願日 平成 1 0 年 (1998) 8 月 7 日

(31) 優先権主張番号 特願平 9 - 2 1 3 2 7 1

(32) 優先日 平 9 (1997) 8 月 7 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 0 0 0 1 2 0 0 1 0
宇部日東化成株式会社
東京都中央区東日本橋 1 丁目 1 番 7 号

(72) 発明者 足立 龍彦
岐阜県岐阜市藪田西 2 - 1 - 1 宇部日東
化成株式会社内

(72) 発明者 高木 秀和
岐阜県岐阜市藪田西 2 - 1 - 1 宇部日東
化成株式会社内

(72) 発明者 岡本 直樹
岐阜県岐阜市藪田西 2 - 1 - 1 宇部日東
化成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 静男

(54) 【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒径分布が単分散で、かつ分散性に優れるポリオルガノシロキサン微粒子が効率よく製造する方法を

$$R^n Si(OR^1) \dots$$

(式中、各記号は明細書に記載のとおりである。) で表されるケイ素化合物と、アンモニアおよび/またはアミンを含有する水溶液または水と有機溶剤との混合溶剤溶

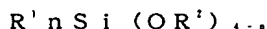
提供する。

【解決手段】 一般式 (I)

$$\dots (I)$$

液とを反応させた後に、アンモニアおよび/またはアミンを反応系に添加して熟成させる。

【特許請求の範囲】



(式中、 R^1 は非加水分解性基であって、炭素数 1~20 のアルキル基、(メタ) アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 2~20 のアルケニル基、炭素数 6~20 のアリール基または炭素数 7~20 のアラルキル基、 R^2 は炭素数 1~6 のアルキル基、 n は 1~3 の整数を示し、 R^1 が複数ある場合、各 R^1 はたがいに同一であっても異なってもよく、 OR^2 が複数ある場合、各 OR^2 はたがいに同一であっても異なってもよい。) で表されるケイ素化合物と、アンモニアおよび/またはアミンを含有する水溶液または水と有機溶剤との混合溶剤溶液とを、反応させた後に、アンモニアおよび/またはアミンを反応系に添加して熟成させることを特徴とするポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法。

【請求項 2】 一般式 (I) で表される単独物もしくは混合物の比重 (23℃) が 1 以下であるケイ素化合物と、アンモニアおよび/またはアミンを含有する水溶液または水と有機溶剤との混合溶剤溶液とを、実質上混合することなく 2 層状態を保持しながら界面で反応させ、上層のケイ素化合物が実質上消失した後に、アンモニアおよび/またはアミンを反応系に添加して熟成させる請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 熟成後に得られた粒子について焼成処理を行う請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】 ポリオルガノシロキサン微粒子が平均粒径 5.0 μm 以上で、かつ粒度分布の変動係数 (CV 値) 3.0 % 以下のものである請求項 1~3 のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

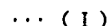
【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法の改良に関し、さらに詳しくは、液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適な、粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン微粒子を高精度に、かつ効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、粒径分布が単分散状のシリカ粒子 (以下、単に単分散シリカ粒子ということがある) は、各種充填材やセラミックス原料などとして有用であることが知られているが、特に最近では、液晶表示装置のスペーサとしての用途が注目され、使用され始めている。

【0003】 液晶表示装置のスペーサには、従来ガラスファイバーチップあるいは合成樹脂の微粒子が用いられてきた。しかしながらガラスファイバーチップはファイバー径精度には優れているものの、その長さにばらつきが大きく、余りに長いものは目視され画質を低下するおそれがあり、またその端部が鋭利であるため、基板上に

【請求項 1】 一般式 (I)



成形された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいは電気素子などを傷つけてしまうおそれがある。また、合成樹脂の微粒子は粒径精度が劣るため、液晶表示装置用スペーサとして要求される性能を満たし得ないことがある。したがって、より高度のギャップ精度を要求される場合には、粒径精度が良く、かつ球形で、基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいはITO導電膜等の電気素子を傷つけるおそれのないものが要求される。

【0004】 これらの要求を満たすものとして、シリコンアルコキシドを加水分解・重縮合することによって得られたシリカ粒子が提案されている。このシリカ粒子は、

(1) 純度が高く、溶出成分による液晶への影響が少ない

(2) 粒径精度が良く、下式

$$CV(\%) = [\text{微粒子径の標準偏差}(\mu m)] / [\text{平均粒子径}(\mu m)] \times 100$$

で得られる CV 値 (変動係数) を 10 % 以下とすることができる

(3) ほとんど完全な真球にすることができるため、基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいはITO導電膜等の電気素子などを傷つけるおそれがないなどの利点を有している。

【0005】 シリコンアルコキシドの加水分解・重縮合により得られたシリカ粒子は上記のような利点を有するため、これまで数多くの製造方法が提案されている。例えば、球状ポリメチルシルセスキオキシサンの製造方法として、メチルトリアルコキシシランやその部分加水分解縮合物と、アンモニアやアミンを含む水溶液または水と有機溶剤との混合溶剤溶液とを、実質上混合することなく、2 層状態を保持しながら反応させる方法が提案されている (特公平 4-70335 号公報)。この方法は、ミクロンサイズの単分散球状粒子を 1 段階の反応で容易に得ることができるという利点がある。この方法においては、粒子成長の後、ポリメチルシルセスキオキサン粒子が分散したアンモニア性水溶液を、例えば 50℃ に加熱して加水分解反応を促進させ、次いで生成した粒子を溶液から分離し、乾燥して単分散球状のポリメチルシルセスキオキサン粒子を得ている。

【0006】 さらに、上記 2 層系の反応においては、メチルトリアルコキシシラン以外に、加水分解されない有機基を有する加水分解性シラン化合物であるオルガノトリアルコキシシラン、ジオルガノジアルコキシシラン、トリオルガノアルコキシシランのそれぞれ単独または 2 種以上の混合物、またはこれらとテトラアルコキシシランとの混合物を含み、かつ下層のアンモニア水やアミン水溶液の比重より小さい混合系において、ポリメチルシ

ルセスキオキサン粒子と同様にマイクロサイズの単分散球状ポリオルガノシロキサン微粒子を合成することが知られている。

【0007】しかしながら、上記の製造方法においては、水分を蒸発させて乾燥粒子を得る工程において、粒子同士が化学的に凝集して単分散性が損なわれやすいという問題があった。化学的な凝集が発生すると、ボールミルやジェットミルなどの機械的粉碎（＝解砕）工程を必要とするばかりか、粉碎工程において機械からのコンタミが発生しやすく、特に異物の混入をきらう液晶スベ

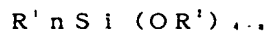
ーサや標準粒子の製造方法としては不適である。

【0008】

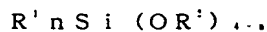
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術における問題を解決し、乾燥後の粒子の機械的粉碎や解砕処理を必要とせず、粒径分布が単分散で、かつ分散性に優れるポリオルガノシロキサン微粒子を効率よく得ることができる方法を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために、まず従来の2層系反応法における凝集粒子の発生原因について詳細に検討したところ、下層



（式中、 R^1 は非加水分解性基であって、炭素数1～20のアルキル基、（メタ）アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基、 R^1 は炭素数1～6のアルキル基、 n は1～3の整数を示し、 R^1 が複数ある場合、各 R^1 はたがいに同一であっても異なっていてよく、 OR^1 が複数ある場合、各 OR^1 はたがいに同一であっても異なっていてよい。）で表されるケイ素化合物と、アンモニアおよび／またはアミンを含有する水溶液または水と有機溶剤との混合溶剤溶液とを反応させた後に、アンモニアおよび／またはアミンを反応系に添加して熟成させることを特徴とするポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法を提供するものである。



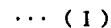
で表されるケイ素化合物が用いられる。

【0014】上記一般式（I）において、 R^1 は炭素数1～20のアルキル基、（メタ）アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を示す。ここで、炭素数1～20のアルキル基としては、炭素数1～10のものが好ましく、またこのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -e- c -ブチル基、 t -e- r -ブチル基、ペンチル基、ヘ

のアンモニアやアミンの水溶液中で成長するポリオルガノシロキサン微粒子は、成長段階ではまだ充分な固体状態にはなっておらず、液滴に近い状態で水溶液中に分散していることが原因であること、すなわち、粒子の成長が終わって粒子が分散した液を加熱して熟成する工程において、粒子表面及び内部の加水分解反応および重縮合反応が不充分であるため、乾燥工程において縮合反応が進行して、粒子同士の接触部分に化学結合が生じるため、凝集体を形成しやすくなることに着目した。

【0010】本発明者らは、さらに鋭意研究を重ねた結果、2層系の反応において、上層が消失した後に、反応系にアンモニアやアミンをさらに添加し、熟成することにより、乾燥工程において凝集が生じることのないポリオルガノシロキサン微粒子が得られること、そして2層系でなく混合均一系の反応においても、反応がある程度進行した時点で、反応系にアンモニアやアミンをさらに添加し、熟成することにより、乾燥工程において凝集が生じることのないポリオルガノシロキサン微粒子が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

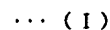
【0011】すなわち、本発明は、一般式（I）



【0012】また、本発明を実施するための好ましい態様は、上記一般式（I）で表される単独物もしくは混合物の比重（23℃）が1以下であるケイ素化合物と、アンモニアおよび／またはアミンを含有する水溶液または水と有機溶剤との混合溶剤溶液とを、実質上混合することなく2層状態を保持しながら界面で反応させ、上層のケイ素化合物が実質上消失した後に、アンモニアおよび／またはアミンを反応系に添加して熟成させる方法である。また本発明を実施するための好ましい態様は、熟成後に得られた粒子について焼成処理を行う方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の方法においては、原料として、一般式（I）



キシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。（メタ）アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基としては、上記置換基を有する炭素数1～10のアルキル基が好ましく、またこのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。この置換基を有するアルキル基の例としては、 γ -アクリロイルオキシプロピル基、 γ -メタクリロイルオキシプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、3、4-エポキシシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数2～20のアルケニル基としては、炭素数2～10のアルケニル基が好ましく、また、このアルケニル基は直鎖状、分岐状、環状の

いずれであってもよい。このアルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基などが挙げられる。炭素数 6 ~ 20 のアリール基としては、炭素数 6 ~ 10 のものが好ましく、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基としては、炭素数 7 ~ 10 のものが好ましく、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

【0015】一方、 R^1 は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であって、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。*n*は 1 ~ 3 の整数であり、 R^1 が複数ある場合、各 R^1 はたがいによりであってもよいし、異なっていることもよく、また OR^1 が複数ある場合、各 OR^1 はたがいによりであってもよいし、異なっていることもよい。

【0016】前記一般式 (I) で表されるケイ素化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0017】本発明においては、原料として、前記一般式 (I) で表されるケイ素化合物を 1 種用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明の方法においては、前記ケイ素化合物を加水分解・縮合させてポリオルガノシロキサン微粒子を生成させるため、アンモニアおよび/またはアミンを含有する水溶液または水と有機溶剤との混合溶剤溶液（以下、アンモニアおよび/またはアミン含有水性溶液と称す。）が用いられる。

【0018】上記アンモニアやアミンは、一般式 (I) で表されるケイ素化合物の加水分解、縮合反応の触媒である。ここで、アミンとしては、例えばモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミンなどを好ましく挙げるができる。このアンモニアやアミンは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよいが、毒性が少なく、除去が容易で、かつ安価なことから、アンモニアが好適である。

【0019】このアンモニアやアミンは、水溶液または水と有機溶剤との混合溶剤溶液として用いられる。ここで、有機溶剤としては、水混和性のものが好ましく、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール類、アセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテルなどのエーテル類などが挙げられる。

【0020】アンモニアやアミンの使用量としては特に制限はないが、反応開始前の水層の pH が、7.50 ~ 11.0 の範囲になるように選定するのが好ましい。本発明の方法における反応形式としては特に制限はなく、混合均一系反応および 2 層系反応のいずれも用いることができるが、反応操作が容易な点から 2 層系反応の方が有利である。

【0021】まず、混合均一系反応について説明する。この混合均一系反応においては、前記一般式 (I) で表されるケイ素化合物とアンモニアおよび/またはアミン含有水性溶液とを混合し、攪拌しながら、混合均一系にて反応させる。この際の反応温度は、原料のケイ素化合物の種類などに左右されるが、一般的には 0 ~ 60℃ の範囲で選ばれる。次に、ケイ素化合物の加水分解・縮合反応により、ポリオルガノシロキサン微粒子が生成しはじめてから（反応液が白濁し始めてから）、ある程度反応が進行した時点で、反応系にアンモニアおよび/またはアミンを添加して、熟成を行う。

【0022】このアンモニアやアミンを添加する時期の決定は重要である。すなわち、あまり反応が進行していない時点で添加すると、その時点では生成粒子径が小さく、未反応のケイ素化合物が多量に存在するため、微小粒子が多数発生し、歩留まりが低下する上、分級処理回数が多くなるなどの問題が生じる。一方、反応が進行しすぎた時点で添加すると、粒子同士の凝集が生じ、巨大粒子が生成するようになるなどの問題が生じる。

【0023】このアンモニアやアミンの適正な添加時期は、原料の種類、反応温度、pH などによって左右されるので、予め予備実験において、原料の種類、反応温度、pH などと適正な添加時期との関係を調べておき、これを利用して、適正な時期にアンモニアやアミンを添加するのが望ましい。

【0024】アンモニアやアミンの添加量は特に制限はないが、反応系の pH が 9.0 ~ 12.0 の範囲になるように選ぶのが望ましい。熟成温度は上記の反応の際と同じ温度で行ってもよいし、若干昇温して行ってもよい。また、熟成時間は反応温度や pH などによって左右され、一概に定めることはできないが、通常は 1 ~ 20 時間程度で充分である。

【0025】次に、2 層系反応について説明する。この 2 層系反応においては、原料のケイ素化合物として、前記一般式 (I) で表される単独物もしくは混合物の比重

10

20

30

40

50

(2 3 ℃) が 1 以下であるものが用いられる。まず、このケイ素化合物とアンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液とを、実質上混合することなく、2 層状態を保持しながら、界面で反応させる。

【 0 0 2 6 】 この反応においては、ケイ素化合物層とアンモニアやアミン溶液層とが、実質上混合することなく、2 層状態を保持するように穏やかに攪拌することが必要である。これにより、上層のケイ素化合物が加水分解されて下層に移行し、そこでポリオルガノシロキサン微粒子が成長する。この際の反応温度は、原料のケイ素化合物の種類などに左右されるが、一般的には 0 ~ 6 0 ℃ の範囲で選ばれる。

【 0 0 2 7 】 この 2 層系反応においては、上層が消失したのち、反応系にアンモニアおよび／またはアミンを添加し、熟成させる。この熟成は上記の反応の際と同じ温度で行ってもよいし、若干昇温して行ってもよい。アンモニアやアミンの添加量は特に制限はないが、反応系の pH が 9 . 0 ~ 1 2 . 0 の範囲になるように選ぶのが望ましい。熟成時間は、反応温度や pH などによって左右され、一概に定めることはできないが、通常は 1 ~ 2 0 時間程度で充分である。

【 0 0 2 8 】 この 2 層系反応においては、アンモニアおよび／またはアミンの添加を、上層が実質上消失した時点で行えばよいので、前記混合均一系反応のように、予備実験などを行う必要がなく、反応操作が簡単で有利である。

【 0 0 2 9 】 このようにして、混合均一系反応または 2 層系反応において熟成を終了した後は、常法に従い生成した粒子に充分に洗浄したのち、必要ならば分級処理を行い、極大粒子または極小粒子を取り除き、乾燥処理を行う。分級処理方法としては特に制限はないが、粒径により沈降速度が異なるのを利用して分級を行う湿式分級法が好ましい。乾燥処理は、通常 1 0 0 ~ 2 0 0 ℃ の範囲の温度で行われる。本発明においては、この乾燥処理において、粒子の凝集が実質上生じることはない。

【 0 0 3 0 】 カーボンブラック微粒子含有ポリオルガノシロキサン微粒子は、液晶装置用スペーサとして必要な圧縮強度を得るために、必要に応じ、焼成処理してもよい。この焼成処理は、窒素などの不活性雰囲気下または真空中において、2 0 0 ~ 1 0 0 0 ℃、特に 3 0 0 ~ 8 0 0 ℃ の範囲の温度で行うのが好ましい。この温度が 2 0 0 ℃ 未満では充分な圧縮強度が得られない場合があるし、1 0 0 0 ℃ を超えると粒子が硬くなりすぎる場合があり、好ましくない。焼成温度の選定は、粒子を構成する有機基の種類に依存しており、熱分解しやすい有機基を有する場合、上記焼成温度範囲において比較的低い温度で処理するのが望ましく、反対に熱分解しにくい有機基を有する場合には上記焼成温度範囲内で高温で処理するのが好ましい。いずれにしても、必要となる破壊強度や弾性率に応じて最適な条件を選定すればよい。また、

焼成装置については特に制限はなく、電気炉やロータリーキルンなどを用いることができるが、粒子の攪拌が可能なロータリーキルン中で焼成するのが有利である。

【 0 0 3 1 】 このような本発明の方法で得られたポリオルガノシロキサン微粒子は、平均粒径が、通常 0 . 5 ~ 3 0 μ m、好ましくは 5 . 0 ~ 1 5 μ m であり、また、粒度分布の変動係数 (C V 値) が、通常 3 . 0 % 以下であって、真球状の単分散粒子である。従来の 2 層系反応法では、乾燥工程で凝集などが生じやすいため、C V 値が 3 . 0 % 以下で、かつ平均粒径が 5 . 0 μ m 以上のものは得られにくかったが、本発明の方法によれば、容易に製造することができる。なお、変動係数 (C V 値) は下式により求められる。

$$C V 値 (\%) = (粒径の標準偏差 / 平均粒径) \times 1 0 0$$

【 0 0 3 2 】

【実施例】 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【 0 0 3 3 】 実施例 1

3 0 ℃ の恒温槽にセットされた 5 リットル容量のガラス製セパラブルフラスコにイオン交換水 3 2 0 0 ミリリットルを入れ、攪拌羽根により 2 0 r p m で攪拌し、そこに、2 5 重量 % アンモニア水 0 . 6 1 5 ミリリットルを加え攪拌し、均一溶液としたのち、その上層にメチルトリメトキシシラン 2 8 0 g を界面が乱れないようにゆっくりと加えた。界面からメチルトリメトキシシランが下層のアンモニア水に移行し、下層で粒子が成長して溶液が白濁化し、2 時間後に上層のメチルトリメトキシシランが消失した。ただちに、2 5 重量 % アンモニア水 1 5 ミリリットルを加え、さらに恒温槽の温度を 5 0 ℃ に上げ、1 0 時間熟成させた。

【 0 0 3 4 】 反応終了後、攪拌を止め、遠心分離機で粒子と溶媒を分離したのち、上澄みを捨て、さらにメタノールを添加して再び粒子を分散させた。再度遠心分離機による粒子分離およびメタノール添加による粒子洗浄操作を 3 回繰り返した。最後にメタノールを取り除き、オープン中で 1 2 0 ℃ にて 1 時間乾燥処理し、ポリメチルシロキサン微粒子を得た。この乾燥後の粒子は、撥水性で極めて流動性に優れた白色の粉末であり、これを走査型電子顕微鏡 (S E M) で観察したところ、平均粒径 5 . 4 μ m、C V 値 1 . 2 3 % の極めて粒径の揃ったものであった。

【 0 0 3 5 】 実施例 2

3 0 ℃ の恒温槽にセットされた 1 リットル容量のガラス製セパラブルフラスコにイオン交換水 8 0 0 ミリリットルを入れ、攪拌羽根により 2 0 r p m で攪拌し、そこに、1 モル / リットル濃度のアンモニア水 0 . 3 0 ミリリットルを加えて攪拌し、均一溶液としたのち、その上層にビニルトリメトキシシラン 7 0 g を界面が乱れないようにゆっくりと加えた。界面からビニルトリメトキシ

シランが下層のアンモニア水に移行し、下層で粒子が成長して溶液が白濁化し、2時間後に上層のビニルトリメトキシシランが消失した。ただちに、25重量%アンモニア水5ミリリットルを加え、さらに恒温槽の温度を50℃に上げ、10時間熟成させた。

【0036】反応終了後、攪拌を止め、遠心分離機によって粒子と溶媒を分離したのち、上澄みを捨て、さらにメタノールを添加して再び粒子を分散させた。再度遠心分離機による粒子分離およびメタノール添加による粒子洗浄操作を3回繰り返した。最後にメタノールを取り除き、オープン中で120℃にて1時間乾燥処理し、ポリビニルシルセスキオキサン微粒子を得た。この乾燥後の粒子は、白色の粉末であり、これを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、平均粒径4.3 μm 、CV値2.08%であった。

【0037】実施例3

30℃の恒温槽にセットされた1リットル容量のガラス製セパラブルフラスコにイオン交換水800ミリリットルを入れ、攪拌羽根により30rpmで攪拌し、そこに、1モル/リットル濃度のアンモニア水0.10ミリリットルを加えて攪拌し、均一溶液としたのち、その上層にメチルトリメトキシシラン40gとビニルトリメトキシシラン40gの混合液を界面が乱れないようにゆっくりと加えた。界面からメチルトリメトキシシランとビニルトリメトキシシランの混合物が下層のアンモニア水に移行し、下層で粒子が成長して溶液が白濁化し、2時間後に上層のメチルトリメトキシシランとビニルトリメトキシシランの混合物層が消失した。ただちに、25重量%アンモニア水5ミリリットルを加え、さらに恒温槽の温度を50℃に上げ、10時間熟成させた。

【0038】反応終了後、攪拌を止め、遠心分離機によって粒子と溶媒を分離したのち、上澄みを捨て、さらにメタノールを添加して再び粒子を分散させた。再度遠心分離機による粒子分離およびメタノール添加による粒子洗浄操作を3回繰り返した。最後にメタノールを取り除き、オープン中で120℃にて1時間乾燥処理し、ポリメチルシルセスキオキサンとポリビニルシルセスキオキサンが分子レベルで複合化された単分散微粒子を得た。この乾燥後の粒子は、白色の粉末であり、これを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、平均粒径3.9 μm 、CV値は2.66%であった。

【0039】実施例4

30℃の恒温槽にセットされた1リットル容量のガラス製セパラブルフラスコにイオン交換水800ミリリットルを入れ、攪拌羽根により30rpmで攪拌し、そこに、1モル/リットル濃度のアンモニア水0.10ミリリットルを加えて攪拌し、均一溶液としたのち、その上層にビニルトリメトキシシラン60gとジメチルジメトキシシラン20gの混合液を界面が乱れないようにゆっくりと加えた。界面からビニルトリメトキシシランとジ

メチルジメトキシシランの混合物が下層のアンモニア水に移行し、下層で粒子が成長して溶液が白濁化し、2時間後に上層のビニルトリメトキシシランとジメチルジメトキシシランの混合物層が消失した。ただちに、25重量%アンモニア水5ミリリットルを加え、さらに恒温槽の温度を50℃に上げ、10時間熟成させた。

【0040】反応終了後、攪拌を止め、遠心分離機によって粒子と溶媒を分離したのち、上澄みを捨て、さらにメタノールを添加して再び粒子を分散させた。再度遠心分離機による粒子分離およびメタノール添加による粒子洗浄操作を3回繰り返した。最後にメタノールを取り除き、オープン中で120℃にて1時間乾燥処理し、ポリビニルシルセスキオキサンとポリジメチルシロキサンが分子レベルで複合化された単分散微粒子を得た。この乾燥後の粒子は、白色の粉末であり、これを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、平均粒径5.2 μm 、CV値は2.30%であった。

【0041】実施例5

30℃の恒温槽にセットされた1リットル容量のガラス製セパラブルフラスコにイオン交換水800ミリリットルを入れ、攪拌羽根により30rpmで攪拌し、そこに、1モル/リットル濃度のアンモニア水0.10ミリリットルを加えて攪拌し、均一溶液としたのち、その上層にビニルトリメトキシシラン60gとメチルフェニルジメトキシシラン20gの混合液を界面が乱れないようにゆっくりと加えた。界面からビニルトリメトキシシランとメチルフェニルジメトキシシランの混合物が下層のアンモニア水に移行し、下層で粒子が成長して溶液が白濁化し、2時間後に上層のビニルトリメトキシシランとメチルフェニルジメトキシシランの混合物層が消失した。ただちに、25重量%アンモニア水5ミリリットルを加え、さらに恒温槽の温度を50℃に上げ、10時間熟成させた。

【0042】反応終了後、攪拌を止め、遠心分離機によって粒子と溶媒を分離したのち、上澄みを捨て、さらにメタノールを添加して再び粒子を分散させた。再度遠心分離機による粒子分離およびメタノール添加による粒子洗浄操作を3回繰り返した。最後にメタノールを取り除き、オープン中で120℃にて1時間乾燥処理し、ポリビニルシルセスキオキサンとポリメチルフェニルシロキサンが分子レベルで複合化された単分散微粒子を得た。この乾燥後の粒子は、白色の粉末であり、これを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、平均粒径3.8 μm 、CV値は3.23%であった。

【0043】実施例6

30℃の恒温槽にセットされた2リットル容量のガラス製セパラブルフラスコにイオン交換水1500ミリリットルを入れ、攪拌羽根により150rpmで攪拌し、そこにメチルトリメトキシシラン150gを添加した。添加した直後は層分離状態であったが、約30分間攪拌す

ることにより透明な均一溶液となった。ここに、1規定アンモニア水0.6ミリリットルを添加し、さらに60秒間攪拌したのち、攪拌回転数を20rpmにした。粒子核が発生して反応溶液が徐々に白濁し、約4時間反応することによって粒子が成長した。ここに、25重量%アンモニア水10ミリリットルを加えて10時間熟成させた。

【0044】反応終了後、攪拌を止め、遠心分離機で粒子と溶媒を分離したのち、上澄みを捨て、さらにメタノールを添加して再び粒子を分散させた。再度遠心分離機による粒子分離およびメタノール添加による粒子洗浄操作を3回繰り返した。最後にメタノールを取り除き、オープン中で120℃にて1時間乾燥処理し、ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を得た。この乾燥後の粒子は、撥水性で極めて流動性に優れた白色の粉末であり、これを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、平均粒径5.8 μ m、CV値2.0%の極めて粒径の揃ったものであった。

【0045】比較例1

実施例1において、粒子成長後、25重量%のアンモニア水を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にし

て乾燥ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を得た。SEM観察によれば、平均粒径が5.4 μ mで、見掛け上球状で単分散の粒子であったものの、実際の乾燥粒子には凝集が多く、単独粒子のみであれば容易に分散可能なメタノール中で超音波処理を行っても、凝集が解れなかった。

【0046】比較例2

実施例6において、粒子成長後、25重量%のアンモニア水を添加しなかったこと以外は、実施例6と同様にして乾燥ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を得た。SEM観察によれば、平均粒径が5.8 μ mで、見掛け上球状の粒子であったものの、凝集や粒子同士の癒着が多く、単独粒子のみであれば容易に分散可能なメタノール中で超音波処理を行っても、それらは解れなかった。

【0047】実施例7～11

実施例1、2、3、4および6で得られたポリオルガノシロキサン微粒子を表1に示す条件下に焼成処理し、焼成ポリオルガノシロキサン微粒子を得た。

【0048】

【表1】

表 1

実施例No	焼成前粒子の製造例	焼成前粒径(μ m)	焼成前CV値(%)	焼成条件	焼成後粒径(μ m)	焼成後破壊強度(kgf/mm ²)
実施例7	実施例1	5.4	1.23	N ₂ 中、690℃、1時間45分	5.15	58
				N ₂ 中、690℃、2時間40分	5.05	70
実施例8	実施例2	4.3	2.08	N ₂ 中、350℃、2時間	4.21	48
				N ₂ 中、380℃、2時間	4.22	100
実施例9	実施例3	3.9	2.66	N ₂ 中、400℃、2時間	3.88	69
				N ₂ 中、500℃、2時間	3.80	74
実施例10	実施例4	5.2	2.30	N ₂ 中、330℃、2時間	5.1	85
実施例11	実施例6	5.8	2.0	N ₂ 中、690℃、2時間40分	5.4	70

【0049】焼成後に得られたポリオルガノシロキサン微粒子は、表1に示すような破壊強度を有し、液晶表示装置用スペーサとして特に好適であることが明らかとなった。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、乾燥後の粒子が実質上凝集体を含んでいないので、機械的粉碎や解砕処理を必要とせずに、粒径分布が単分散で、かつ分散性に優れる

ポリオルガノシロキサン微粒子を効率よく得ることができる。

【0051】本発明によれば、CV値が3.0%以下で、かつ平均粒径が5.0 μ m以上のポリオルガノシロキサン微粒子を容易に製造することができる。

【0052】本発明で得られたポリオルガノシロキサン微粒子は、例えば液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適に用いられる。

【手続補正書】

【提出日】平成 1 0 年 8 月 7 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 0

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 3 0】ポリオルガノシロキサン微粒子は、液晶装置用スペーサとして必要な圧縮強度を得るために、必要に応じ、焼成処理してもよい。この焼成処理は、窒素などの不活性雰囲気下または真空中において、2 0 0 ~ 1 0 0 0 ℃、特に 3 0 0 ~ 8 0 0 ℃の範囲の温度で行うのが好ましい。この温度が 2 0 0 ℃未満では十分な圧縮強

度が得られない場合があるし、1 0 0 0 ℃を超えると粒子が硬くなりすぎる場合があり、好ましくない。焼成温度の選定は、粒子を構成する有機基の種類に依存しており、熱分解しやすい有機基を有する場合、上記焼成温度範囲において比較的低い温度で処理するのが望ましく、反対に熱分解しにくい有機基を有する場合には上記焼成温度範囲内で高温で処理するのが好ましい。いずれにしても、必要となる破壊強度や弾性率に応じて最適な条件を選定すればよい。また、焼成装置については特に制限はなく、電気炉やロータリーキルンなどを用いることができるが、粒子の攪拌が可能なロータリーキルン中で焼成するのが有利である。